

橡胶配合加工技术讲座

第11讲 氯醚橡胶(CO)

郭守学 刘毓真

(青岛化工学院 266042)

氯醚橡胶(CO)是指侧基上含有氯的聚醚型橡胶。过去习惯上又称作氯醇橡胶。这种橡胶根据聚合方式的不同,分为均聚型和共聚型两种,前者是由环氧氯丙烷单独聚合而成,常用CHR表示,ASTM命名为CO;后者通常是由环氧氯丙烷和环氧乙烷共聚而成,常用CHC表示,ASTM命名为ECO;或由环氧氯丙烷—环氧乙烷—烯丙基缩水甘油醚三元共聚而成的不饱和聚合物,ASTM命名为GCO。

环氧烷烃的聚合已有长远的历史,早在1863年Wurtz就由环氧乙烷聚合制得了聚合物,但作为弹性体出现却为时不久。1955年美国道化学公司的Pruitt和Baggett采用铁系催化剂制得了高相对分子质量的环氧丙烷聚合物。1959年美国通用轮胎公司研制出锌系催化剂,合成了环氧丙烷橡胶。美国Hercules公司的Vandenberg于1959年发明铝系催化剂,用于1-氯-2,3-环氧丙烷(简称环氧氯丙烷)为主的聚合,制得了高相对分子质量无定形的聚合物或共聚物。

CO的工业化生产始于1965年。美国固特里奇公司利用Hercules公司的技术建立了中试装置,首先推出商品名为“Hydrin 100”的均聚型CO(简称为CHR或CO)和商品名为“Hydrin 200”的环氧氯丙烷与环氧乙烷等摩尔比的共聚型CO(简称CHC或ECO),并于1969年开始工业规模生产。此时Hercules公司也建厂生产出两种CO,商品名分别为“Herclar H”和“Herclar C”。

日本和美国的公司大约同时进行CO的

工业化研究。日本瑞翁公司研究开发生产了含有烯丙基缩水甘油醚的不饱和型共聚物。1979年由于汽车工业对CO的需求量进一步增大,日本瑞翁公司、大阪制碱公司和美国Hercules公司三家联合制定了CO发展计划,从而使日本的CO得到了迅速发展。前苏联也有生产。

我国对聚醚橡胶的研究开发工作始于1966年。中国科学院成都有机化学研究所于1971年成功地进行了环氧氯丙烷与环氧乙烷共聚CO的扩大试验,并与沧州合成橡胶实验厂合作,以中试规模装置($30\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$)投入生产。

CO属于专用型橡胶,耗用量不大,因而产量较低,生产规模较小。目前世界聚醚橡胶的生产能力1988年已达9 940 t(不包括前苏联)。

1 制备和命名

1.1 制备和组成

CO所用的单体有环氧氯丙烷和环氧乙烷,都是含环氧基的环状醚,性质活泼,很容易进行开环聚合。CO的制备一般采用溶液聚合,以三乙基铝作主催化剂,同时以其它物质作助催化剂。因此可以认为,CO由聚合物、稳定剂及催化剂残渣组成,不像NBR等乳液聚合物那样含有乳化剂,是纯度比较高的聚合物。但和BR等相比,由于催化剂用量较多,因此灰分(主要是氧化铝)的质量分数稍大。

1.2 命名

CO一般以分子链化学组成为基础进行胶种分类并确定其代号,英文大写字母O表示聚合链中含有氧。CO在胶种代号后,依次附缀表示主要特征的数字和序号,主要特征与序号均以4位阿拉伯数字表示。当胶种代号前字母为G时,则为不饱和型,前两位阿拉伯数字表示该胶种所含的不饱和侧链单体链节的质量分

作者简介 郭守学,男,29岁。讲师。1992年毕业于青岛化工学院橡胶工程专业,1995年青岛化工学院高分子材料专业硕士毕业。主要从事有关橡胶的教学和计算机软件开发工作。已发表论文6篇。

数;若无 G,则表示其氯质量分数。第 3 位数字表示聚合物化学组成中含有不同单体的数目,第 4 位为序号,用以表示同一胶种的差异。编制规则如表 1 所示。

表 1 CO 的品种牌号标志及其含义

CO 牌号	橡胶名称	序列数字含义		
		第 1、2 位	第 3 位	第 4 位
CO3611	均聚型 CO	氯质量分数为 0.36~0.38	一种单体均聚	序号
ECO2421	共聚型 CO	氯质量分数为 0.24~0.27	两种单体共聚	序号
ECO1131	三元共聚型 CO	氯质量分数为 0.11~0.15	三种单体共聚	序号
GCO0621	不饱和型 CO	不饱和链节质量分数为 0.06~0.10	两种单体共聚	序号
GCO0631	不饱和型 CO	不饱和链节质量分数为 0.06~0.10	三种单体共聚	序号

1.3 结构、品种及性能

1.3.1 结构与品种

CO分均聚型和共聚型两种。从结构式看,两类 CO 的主链都含有醚键,侧链含有氯甲基,为饱和脂肪族聚醚。这种特有的化学结构决定了其许多特殊的性能。主链的醚键使之具有良好的耐热老化性和耐臭氧性;极性侧基氯甲基使之具有优异的耐油性和耐气透性。但是,这两种结构单元对耐寒性起着不同的作用,即醚键的存在赋予聚合物低温屈挠性,而氯甲基的内聚力却起着损害低温性能的作用。因此,以两者等量组成的均聚物的低温性能并不理想,仅相当于高丙烯腈 NBR。而共聚型 CO 由于是与环氧乙烷共聚,醚键的数量约为氯甲基的两倍,因此具有较好的低温性能。为改进其耐热性,可在其侧基上导入含有双键的烯丙基缩水甘油醚,制成不饱和聚合物。该聚合物可用硫黄硫化,并可与其它二烯烃橡胶并用。

1.3.2 性能

CO 的基本性质和基本性能分别见表 2 和 3。

表 2 CO 的基本性质

项 目	均聚型	共聚型
环氧氯丙烷质量分数	1.00	0.68
氯质量分数	0.38	0.26
氧质量分数	0.17	0.23
密度/(Mg·m ⁻³)	1.36	1.27
溶解度参数	9.35	9.05
溶剂	甲苯、甲乙酮、四氢呋喃、三氯甲烷、环己酮	

均聚型 CO 是耐热、耐油、耐候、耐气透性良好的橡胶;共聚型 CO 是耐油、耐寒、耐候、耐热性良好的橡胶,两者与树脂的共混性也均良好。CO 的性能具体说有以下几点。

表 3 CO 的基本性能

项 目	均聚型	共聚型	三元共
	CO	CO	聚 CO
门尼粘度	40~75	50~110	60~90
拉伸强度/MPa	18.0	20.0	20.0
扯断伸长率/%	350	350	350
最低使用温度/℃	-15	-35	-35
最高使用温度/℃	140	120	130
体积变化率/%			
100℃ASTM 3 油			
浸泡 70h 后	6	7	—
室温 ASTM B 燃料油			
浸泡 70 h 后	22	23	—
弹性	D	A	A
耐磨性	D	D	D
耐臭氧性	A	A	A
耐气透性	A	B	B
耐酸性	B	B	B
耐碱性	C	C	C
耐水性	B	C	B~C
耐燃性	A	B	B
压缩永久变形性能	C	B	B
体积电阻率/(Ω·cm)	10 ⁹	10 ⁹	10 ⁹

注: A、B、C 和 D 表示性能等级, A 为最佳, D 为最差。

(1)耐热性

CO 的耐热老化性受聚合物组成和硫化体系的影响较大。改进了耐寒性的共聚型 CO,其耐热性比均聚型 CO 稍差。主链含有醚键的 CO,特别是共聚型 CO 老化后变软,和 NBR、丙烯酸酯橡胶(ACM)的老化行为明显不同,含有不饱和键的 CO 对老化软化有一定抑制作用。CO 的耐热性介于 ACM 和中高丙烯腈 NBR 之间,优于 CR 或 NBR 与 PVC 的共混物,和氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)具有大致相当的耐热能力。均聚型 CO 的使用温度可高达 100~150℃,比共聚型约高 10~20℃。CO 的耐热性受硫化体系影响较大,以促进剂 NA-22/四氧化三

铅并用体系的耐热性最好。另外,加入壬二酸、癸二酸等脂肪族多元酸,也能够改进耐热性。为减少老化软化现象,还可以并用少量的NBR。

(2)耐油性和耐寒性

耐油性好的橡胶一般耐寒性较差,因此在判断橡胶耐油性好坏时,往往和耐寒性一起进行综合评定。

聚合物的耐寒性取决于主链和侧链的柔顺性,耐油性则取决于油与油、油与橡胶及橡胶与橡胶之间相互作用的强弱对比。因此耐油性与耐寒性具有很强的相关性,但这种相关性随聚合物不同而有所差别。CO的聚醚主链与二烯系和烯烃系橡胶的碳-碳主链相比,耐油和耐寒的平衡性显著提高。均聚型CO虽然具有聚醚主链,但由于侧链的氯甲基的耐油、耐寒性比腈基差,因此其耐油、耐寒的平衡和NBR是同等的。共聚型CO由于氯甲基质量分数较小,因此其耐油、耐寒的平衡远优于传统的二烯系和烯烃系橡胶。随环氧乙烷共聚比例增大,耐油性基本不变,而耐寒性却进一步提高。共聚型CO和具有同等耐油性的NBR相比,脆性温度约低20℃。

(3)耐臭氧性

均聚型和共聚型CO已具有很好的耐臭氧性,只有在高臭氧质量分数、高伸长的试验条件下才能见到臭氧龟裂现象。

臭氧和有机物质的反应,以和碳-碳双键的反应速度最快,和硫、氮、氧等的反应速度次之,和烷基等的反应速度很慢,主链含有双键的聚合物,受空气中微量臭氧的作用,将迅速产生臭氧龟裂;主链为醚或硫醚的聚合物,基本上不产生臭氧龟裂。因此,共聚型CO的耐臭氧性优于二烯类橡胶,但比烯烃类橡胶差。

为改进二烯类橡胶的耐臭氧性,往往采取和耐臭氧性良好的橡胶并用的方法。因此,要改进NBR的耐臭氧性,并用CO(包括均聚型和共聚型)的效果最好,这样既能提高胶料的物理性能,又能维持或提高二烯类橡胶的耐油性。而且这种胶料不仅静态耐臭氧性好,动态耐臭氧性也好。

(4)耐气透性

均聚型CO的耐气透性优异,和典型的耐

气透性橡胶IIR相比,其气密性约为后者的3倍,气体透过量则为后者的1/3。利用这种特性可开展将其用作无内胎轮胎的气密层和各种气体胶管的研究。另外,其耐汽油透过性比NBR好,耐液化石油气透过性也好。共聚型CO的耐气透性和NBR大致相当。

(5)耐燃性

均聚型CO因含有氯而具有难燃性,但同时含有氧,难燃性又受到一定损害。因此,氯质量分数减小、氧质量分数增大的共聚型CO,配合50份炭黑的硫化胶,其耐燃性就不够好,当需要良好的耐燃性时,还必须添加氧化锑等耐燃助剂。

(6)动态性能

CO的动态性能比NBR好,在固特里奇屈挠生热试验中,NBR的压缩永久变形和生热随屈挠试验时间的延长变化较大,而CO却基本上不随时间变化。

(7)物理性能和使用温度的关系

一般说来,CO的物理性能随温度变化而变化。CO在常温下的强度比其它特种橡胶低,但随温度上升而下降较少,当温度上升至100℃以上时,强度仅次于NR。

(8)焦烧性

CO胶料的焦烧性能均较差,为改进其焦烧性能,可采用如下3种方法:①使用硫化速度较慢的硫化剂;②在硫脲类硫化体系中,并用二硫化四甲基秋兰姆及四硫化双五亚甲基秋兰姆等多硫化秋兰姆。其中前者效果最好,金属氧化物若采用氧化镁效果会更好;③使用防焦剂。

(9)压缩永久变形

CO在正常的硫化时间内,往往硫化反应并未结束,因此在100℃下的压缩永久变形还受进一步硫化反应的影响。可以预计,在高温下的压缩永久变形受后硫化反应和老化反应影响较大。为改进其压缩永久变形性能,应充分进行二次硫化或尽量提高硫化速度。硫黄硫化的胶料拉伸强度得以提高,但压缩永久变形显著增大。采用三嗪类硫化剂的硫化胶压缩永久变形较小,不用二次硫化压缩永久变形也较低。

(10)耐水性和导电性

均聚型CO与NBR具有相近的耐水性,共聚型CO的耐水性介于NBR和ACM之间。配

方对耐水性有较大影响, 含四氧化三铅的胶料耐水性较好, 含氧化镁的胶料耐水性明显较差, 提高硫化程度可提高耐水性。

均聚型 CO 的导电性与 NBR 相当或稍大, 共聚型 CO 的导电性则比 NBR 大 100 倍以上。

(11)与树脂的相容性

CO 和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈苯乙烯(PST)等树脂具有良好的相容性, 改变共混比可制得橡胶状、皮革状或树脂状(软

化温度较低)的透明制品。将这些树脂少量掺用于 CO 中, 可改进其加工性能和物理性能。而且和 PMMA/ 苯乙烯、PST/ 丙烯腈等适当的混合物共混, 还可制得耐冲击性良好的聚合物合金。

2 配合

2. 1 生胶技术指标及鉴定配方

国产 CO 的技术指标及性能见表 4。

表 4 国产 CO 的技术指标及性能

项 目	均聚型	共聚型	三元共聚型
外观	白至淡黄色	白色	白色
氯质量分数	0. 36~0. 38	0. 24~0. 27	0. 12~0. 28
特性粘度	> 2	> 1. 5	> 1. 5
灰分质量分数	< 0. 01	< 0. 02	< 0. 01
水质量分数	< 0. 01	< 0. 01	< 0. 01
门尼粘度	60~70	55~85, 85~120	55~85
拉伸强度/ MPa	> 14. 7	8. 8~14. 7	> 12. 7
扯断伸长率/ %	> 400	> 400	> 400
扯断永久变形/ %	10 左右	< 10	8
邵尔 A 型硬度/ 度	70	70	65±5
脆性温度/ °C	- 25	- 40	- 55

注: 鉴定配方: 生胶 100, 四氧化三铅 5, 防老剂 NBC 2, 高耐磨炭黑 50 促进剂 NA-22 1. 5。

2. 2 硫化体系

CO 不含双键, 因而不能用硫黄硫化, 一般都是利用其侧链氯甲基的反应性进行硫化。共聚型 CO 和均聚型相比, 硫化速度稍快, 所需硫化程度也略高。常用的硫化体系有胺类、硫脲类、碱金属硫化物等。

(1)胺类

用胺类硫化有如下 3 种方法:

(a)多元胺。最早由 Hercules 公司提出。用多亚烷基多胺硫化效果较好, 但芳基多胺的硫化速度极慢, 蜜胺不能用于硫化。后来又有人提出以通式 $R[(OA)_xNH_2]_y$ 表示的化合物和噻唑进行硫化, 但由于这些硫化剂易焦烧, 很难调节硫化速度, 而且耐热性差, 因此基本未予采用。

(b)胺类与含硫化合物并用。在不同一元胺及多元胺中, 并用硫化秋兰姆类、噻唑类及二硫代氨基甲酸盐类, 可提高硫化程度和硫化速度。当多元胺系三元胺时, 与硫黄并用的效果较好; 当是三亚乙基四胺、乙醇胺等时, 则和多硫化秋兰姆并用较为有效。

(c)胺类、含硫化合物和尿素化合物三者并

用。在胺类与含硫化合物并用的硫化体系中, 若再并用尿素化合物, 可进一步提高硫化速度。

(2)硫脲类硫化体系

采用硫脲类物质硫化有如下 3 种方法:

(a)硫脲类与金属化合物并用。元素周期表中的第 I, II, III IV 族的金属元素均可采用, 最常用的是铅和镁化合物。它们的氧化物效果最好, 也可使用其脂肪酸盐、磷酸盐、碳酸盐等。硫脲类中以促进剂 NA-22 的硫化速度最快, 二烷基硫脲、三烷基硫脲则递减; 硫脲因分散性差, 很难获得性能良好的硫化胶; 芳香族硫脲因硫化速度过慢一般不能采用; 四烷基硫脲在通常硫化条件下很难进行硫化。应用最广泛的是促进剂 NA-22/ 四氧化三铅的并用体系, 其用量分别为 1. 2 和 5 份。其硫化胶的耐热性较好, 但有毒性。

(b)硫脲类和硫黄或含硫化合物并用

含硫化合物以多硫化物效果较好, 但多硫化物的硫含量过多, 反而使效果降低, 如二硫化四甲基秋兰姆的效果就优于四硫化双五亚甲基秋兰姆。此并用体系的特点是硫化平坦, 不易焦烧。

(c)硫脲类与金属化合物及硫黄或含硫化物并用。此三者的并用体系的硫化速度和硫化程度比上述(a)和(b)体系都有提高。此时碱金属和碱土金属特别有效,元素周期表中的第 I, II, IV和 VI族金属的氧化物,则有的有效,有的无效。含硫化物常用的有四硫化双五亚甲基秋兰姆、促进剂 TMTD 以及促进剂 DM 等。一般多硫化物中的硫质量分数愈高,三者的并用效果愈好,硫化程度高,硫化速度也快。但和二硫化物并用时,硫化诱导期较长,硫化平坦性较好。和硫黄并用时,拉伸强度较高,但压缩永久变形偏大。

促进剂 NA-22 与作为酸接受体的四氧化三铅并用,可制得耐热性极好的硫化胶,在 CO 中应用较为广泛。可以说,CO 因耐热性优异而受到人们的青睐在很大程度上应归功于该硫化体系的开发。此体系若再和二硫化秋兰姆或次磺酰胺类促进剂并用,可大幅度提高硫化平坦性,能够和一般通用橡胶的硫黄硫化的硫化平坦性相媲美。总之,从耐热和加工安全性两方面考虑,此三者并用应该说是最有效的硫化体系,因此最常用。

(3)用碱金属的硫化物硫化

碱金属的硫化物、硫氢化物、硫代碳酸盐等并用,或其它化合物并用,均可硫化 CO。

(4)氰酸盐和含有活性氢的化合物并用

氢氰酸的碱金属盐、铅盐和丙三醇及其它化合物并用,可制得良好的硫化胶。此体系的脱模性好,对模型污染少,但硫化速度稍慢。

(5)用多硫化秋兰姆硫化

单用多硫化秋兰姆也可进行硫化,并用氧化镁后可促进硫化,但硫化速度依然很慢。

(6)用三噻衍生物硫化

采用被 2~3 个巯基(SH)置换的硫代三噻衍生物硫化,可制得良好的硫化胶。此体系的硫化速度随衍生物的种类而变化,并用胺类可促进硫化。采用此体系硫化速度较快,压缩永久变形较小,不需进行二次硫化。

现在工业上常用的是 2, 4, 6-三巯基硫代三噻(简称硫化剂 F),它常和作为酸接受体的氧化镁及碳酸钙并用。采用此体系时,均聚型和共聚型的硫化速度差别较大,前者常用促进剂 D 作活性剂,后者则用 N-(环己基硫代)苯二

甲酰作迟延剂。该体系因不使用铅化物,故耐水性较差。

(7)其它硫化剂

有专利介绍,用过氧化物也可进行硫化,但很难制得性能良好的硫化胶。此外,采用三硫代三聚氰酸和某些化合物并用也可进行硫化。

上述各硫化体系的等效硫化温度见表 5。

表 5 硫化体系与硫化温度

硫 化 体 系	等效硫化温度/℃
氢硫化钠/硫黄/胺类	40~90
硫化钠/硫黄/胺类	40~90
三亚乙基四胺/促进剂 TRA	50~100
三乙基三亚甲基三胺/硫黄	50~100
2-二烷基氨基-4, 6-巯基-硫代三噻/胺类	50~100
多烷基胺	130~150
2-二烷基氨基-4, 6-巯基-硫代三噻	130~150
2-巯基咪唑啉/四氧化三铅	150~160
三硫代三聚氰酸/胺类/氧化镁	150~160
二烷基硫脲类/硫黄或秋兰姆类/氧化镁	150~160
硫脲类/秋兰姆类	155~165
硫脲类/氧化镁	160~180
氰酸铅/山梨糖醇/氧化镁	160~180
秋兰姆类	180~190
三硫代三聚氰酸	180~190

(8)室温硫化体系

CO 选用适当的硫化剂,可在室温下进行硫化,炭黑配方所需的硫化剂用量及正硫化时间如表 6 所示。

表 6 室温硫化体系硫化剂用量及正硫化时间

硫 化 剂	用量比	正硫化时间/d
氢硫化钠/硫黄	2/1	2
促进剂 TETA/促进剂 TRA	2/1	3
三元胺/硫黄	2/1	5
二丁基氨基-2-巯基硫代三噻/月桂基胺	2/1	7

华中理工大学对 ECH-AGE 催化共聚 CO 的室温硫化进行了研究,选用硫代乙酰胺/促进剂 TMTD、过氧化物/双马来酰亚胺、三亚乙基四胺/促进剂 NA-22、三亚乙基四胺/促进剂 TMTD 等 4 种硫化体系在室温下进行硫化,都得到了较好的效果。其中以硫代乙酰胺/促进剂 TMTD 体系室温硫化效果最好,过氧化物/双马来酰亚胺体系硫化速度较快。在 CO 侧链中导入双键(如与烯丙基缩水甘油醚共聚),也可用普通硫黄或过氧化物进行硫化,但仅适于

对耐热性要求不高的场合, 以及应用于和 SBR 或 NBR 并用时的共硫化等方面, 今后的应用还有待进一步开发。

2.3 补强填充体系

CO 的生胶强度较低, 例如均聚型 CO 生胶的拉伸强度只有 3.0~4.0 MPa, 必须加入补强剂才有实用价值。炭黑的补强效果最好, 白色填充剂中白炭黑和碳酸钙等也具有补强效果。

(1) 炭黑

炉法炭黑的效果较好, 其中快压出炉黑由于物理性能和加工性等综合性能较好, 应用较多, 其次是高耐磨炉黑、半补强炉黑和中粒子热裂法炭黑。槽黑因呈酸性易延迟硫化, 应用时必须增大硫化剂的用量, 炭黑的粒径越小, 补强效果愈大, 均聚型 CO 的拉伸强度在炭黑用量为 20~30 份时出现最大值, 共聚型却在 50~70 份时出现峰值。

(2) 白色补强填充剂

白炭黑补强效果较好, 但其硫化速度随品种不同而异, 一般比炭黑慢, 配合硫黄或秋兰姆可以得到改进, 而且用硫黄时拉伸强度一般较高。白炭黑胶料的物理性能受硫化程度影响较大, 在用量少时影响更甚, 和炭黑胶料相比, 往往在低定伸应力下拉伸强度出现最大值。白炭黑胶料在老化初期, 物理性能变化比炭黑大, 但经二次硫化后, 在防止老化变软方面却优于炭黑。因此, 有时将白炭黑与炭黑并用。

陶土、碳酸钙补强效果较差, 但不致降低胶料的工艺性能, 可作增容剂使用。常将碳酸钙、炭黑及白炭黑并用, 以降低物理性能对硫化程度的依赖性。

(3) 防护体系

CO 老化后会变软, 为防止其老化变软, 必须使用防老剂, 防老剂 MB (2-巯基苯并咪唑) 和 TMDQ (2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢化喹啉聚合体) 效果较好。其中防老剂 MB 可认为是必须添加的防老剂, 但加入后有降低胶料扯断伸长率的倾向, 故用量应控制在 1 份以内, 以 0.5 份为宜。在抗臭氧老化方面, 防老剂 NBC 和 MBI 效果较好, 但前者易喷霜, 故用量应控制在 1.0 份以下, 为防止臭氧老化和老化软化, 可采取防老剂 NBC 和少量的防老剂 MB 并用, 并用物再添加防老剂 TMDQ 的方法。

(4) 加工助剂

为提高胶料流动性、耐寒性及耐油性, 可使用增塑剂; 有时为提高粘合性, 也使用增塑剂。一般说来, NBR 和 PVC 所用的增塑剂均适用于 CO。据 Kraus G 等的报告, 胶料流动性主要取决于增塑剂用量, 增塑剂的相对分子质量及其与胶料的相容性对其影响较小。

CO 常用的增塑剂有聚醚类和脂肪酸酯类等。选择增塑剂时, 必须注意它与橡胶的相容性问题。相容性好则难喷出。一般组成均一的增塑剂, 其相容性和润湿性基本等效, 因此可把润湿度作为衡量相容性的指标, 润湿度大则相容性好。几种常用增塑剂对均聚型 CO 的润湿度大小顺序为: TDP> DEP> DMP> DBP> MAR。相容性差的增塑剂和相容性好的增塑剂并用, 可提高前者的相容性。

为提高 CO 的压缩永久变形性能, 制品常需要在高温烘箱中进行长时间的二次硫化, 这就出现了增塑剂的挥发问题。一般说来, 增塑剂的挥发性与其和橡胶的相容性及其饱和蒸气压关系密切, 但实际均选用相容性好的增塑剂, 故可以认为挥发性仅受其饱和蒸气压影响。

增塑剂用量在不喷出的范围内, 其种类对物理性能基本没有影响, 但当使用耐寒性增塑剂时, 弹性有所提高。应注意, 增塑剂的耐热性若不好, 则有损于胶料的耐热性, 故在耐热性胶料配方中, 应选用耐热性较好的增塑剂。酯类增塑剂的耐热性较好, 醚类、膦酸酯类和卤代烃类等增塑剂次之。

3 加工

3.1 塑炼

CO 和 NR 具有类似的塑炼行为, 经低温塑炼后相对分子质量明显降低, 含填充剂的胶料经低温薄通相对分子质量也明显降低。CO 硫化胶的物理性能基本不受塑炼影响。

当要大幅度降低相对分子质量时, 可使用塑解剂进行塑炼。一般硫醇类塑解剂有一定效果, 而过氧化物的塑化效果最好, 但必须在接近过氧化物分解的温度下进行塑炼。

3.2 混炼

3.2.1 开炼机混炼

市售均聚型和共聚型 CO 在开炼机上混炼

时容易粘辊且不易包辊, 因此与 SBR 和 NBR 相比, 填充剂混入时间较长, 但一旦填充剂充分混入后则粘辊和不包辊现象会显著改善。

混炼操作顺序如下: 先将生胶薄通, 待包辊后加入少量润滑剂, 再加防老剂, 然后分数次加入填充剂, 每次的加入量以保证胶片不断为宜, 进而加增塑剂, 最后加硫化剂。

若单独加氧化镁, 易造成粘辊, 使操作困难, 故最好先和填充剂混合, 或和增塑剂混合成膏状物后加入。单独加增塑剂的操作方法往往使得混入时间过长, 不仅不经济, 还易使胶料过炼; 为此, 可先将增塑剂拌入填充剂中, 或和填充剂同时加入, 但这样易造成填充剂分散不良, CO 加入增塑剂后会显著变软, 必须给予足够的重视。

CO 有包低温高速辊的倾向。混炼均聚型 CO 时, 前辊温度以 $40 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 为宜, 后辊可适当高些。当前辊温度超过 80°C 时, 胶料显著变软, 有发粘的现象。混炼共聚型 CO 时辊温应适当提高, 前辊以 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 为宜, 后辊可略高些。

为防止粘辊, 可使用润滑剂。常用的润滑剂有硬脂酸锡、硬脂酸、高级脂肪醇、山梨糖醇酐硬脂酸酯、高级脂肪胺等。其中硬脂酸、硬脂酸锡的润滑效果非常好, 用量为 1~2 份。其它润滑剂要达到同样的效果, 需要使用比它们多 2~3 倍的量。当使用 1~2 份硬脂酸的润滑效果仍不充分时, 可再并用 1~2 份山梨糖醇酐硬脂酸酯或双酰胺。当混炼结晶性均聚型 CO 或与树脂并用时, 润滑剂用量可大大减少。

3.2.2 密炼机混炼

密炼机混炼比开炼机容易, 操作与 NR 和 SBR 等通用橡胶相似, 但要注意润滑剂不宜在最初加入, 否则胶易碎, 难捏合成团, 可将其用量的一半或 $1/3$ 在混炼时加入, 剩下的留在压片机上加硫化剂时再加入。另外, CO 的硫化剂容易引起焦烧, 因此应绝对避免在密炼机上加硫化剂。

3.3 挤出

CO 的挤出性能较好, 和其它橡胶相比, 挤出速度快、挤出膨胀小, 挤出物表面光滑、边棱清晰良好, 气泡较少, 通过和结晶性均聚型 CO 或树脂并用, 可进一步防止混入气泡。

挤出工艺条件一般为: 机身外套温度为: 共聚型 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$, 均聚型 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$; 机头温度为 $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$; 口型温度为 $100 \sim 110^{\circ}\text{C}$, 不必考虑螺杆加热或冷却。均聚型 CO 的口型温度应略高于共聚型, 与结晶性均聚型 CO 的并用胶其口型温度应再提高 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 。喂料口不加热也能顺利挤出, 为防止焦烧, 宜采用冷喂料。挤出物放置一天以上再硫化可减少气泡, 而且硫化塌角现象也少。

均聚型 CO 的硫化体系容易使胶料焦烧, 挤出时应在设备方面考虑胶料阻滞点的问题, 避免出现死角。通心式和滤网式滤胶板不利于胶料流动, 容易产生焦烧, 最好采用开放式滤胶板。另外还应注意挤出返回胶的焦烧问题, 采用促进剂 NA-22/四氧化三铅的胶料回收利用性较好。

3.4 压延

CO 的压延也比较方便, 前已述及, CO 易包低温辊。当用四辊压延机时, 均聚型 CO 的压延温度为: 侧辊 $75 \sim 80^{\circ}\text{C}$; 上辊 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$; 中辊 $45 \sim 55^{\circ}\text{C}$; 下辊 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。共聚型 CO 的辊温要提高 $10 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 。当发生粘辊时, 用包有硬脂酸的布擦拭辊筒即可解决。

3.5 硫化

CO 平板硫化温度一般为 $150 \sim 160^{\circ}\text{C}$, 如用三甲基硫脲硫化, 硫化温度可提高到 170°C 。为降低压缩永久变形, 还要在烘箱中进行二次硫化, 条件为 $150^{\circ}\text{C} \times 6\text{h}$, 也可用热空气、过热蒸汽或盐浴连续硫化。CO 制作的涂料也可在室温下进行硫化, 例如双组分型涂料, 使用前临时配合, 在室温下几天后即可完成硫化。

CO 挤出制品如采用硫化罐直接蒸汽硫化, 在下列硫化条件下可获得良好效果:

(1) 采用促进剂 NA-22 硫化体系, 用量为 $0.57 \sim 1.25$ 份时, 硫化条件为 $155^{\circ}\text{C} \times 0.65\text{MPa} \times (50 \sim 70)\text{min}$;

(2) 采用氨基甲酸六亚甲基二胺硫化体系, 用量为 $0.5 \sim 1.0$ 份时, 硫化条件为 $155^{\circ}\text{C} \times 0.65\text{MPa} \times (30 \sim 50)\text{min}$ 。

3.6 粘合

CO 因极性大而和很多树脂具有良好的亲合性, 使之适于制作纤维和纸张的浸透材料和胶粘剂。

粘合剂 Thixon OSN-3 对 CO 未硫化胶与软钢、黄铜的粘合效果良好,其粘合试样通过剥离试验,结果 100% 橡胶层产生破坏。此外,以下牌号胶粘剂对 CO 与软钢、黄铜、铝类金属的粘合效果也很优异:

(1) Chemlok 205 底涂与 Chemlok EX-B506-33 或 Chemlok EX-B500-1 面涂相组合;

(2) Thixon p-9 底涂与 Chixon OSN-3 面涂相组合;

(3) Chemlok 205 底涂与 Chemlok 220 或 Chemlok 217 面涂相组合。

粘合剂 Chemlok 231 对均聚型和共聚型 CO 与其它各种橡胶和纤维的粘合效果都很优异。此外,固特里奇公司制造的牌号为 Hydrin 400 的含不饱和基的共聚型 CO 与金属和纤维的粘合性比均聚型 CO 优异得多。

3.7 粘度特性

粘度特性在橡胶中的各种加工操作极为重要。共聚型 CO 的门尼粘度对温度的依赖性小。因此,布拉本德粘度计的转矩对温度的依赖性小,由粘度引起的生热也小。根据这些数据可以断定,均聚型和共聚型 CO 用密炼机和开炼机混炼时的温升也较小。

4 并用

4.1 与橡胶并用

4.1.1 均聚型 CO 与共聚型 CO 并用

均聚型 CO 的耐热、耐臭氧、耐燃性比共聚型 CO 好,但弹性和耐寒性不如后者。两者相容性较好,并用后可取长补短。并用胶随前者用量的增大表现为:拉伸强度和定伸应力稍有提高;耐热老化性提高;耐寒性和弹性直线下降;耐油性和压缩永久变形基本不变化。

4.1.2 与环氧化天然橡胶(ENR)并用

对 ENR 与共聚 CO 共混体系相容性的研究表明,由于环氧基的引入,ENR 与 CO 的相容性随 NR 环氧化程度的提高而增加,当环氧基的质量分数为 0.50 时,共混物为热力学相容体系。

4.1.3 与 NBR 并用

CO 常与 NBR 并用,以改进 NBR 的静、动态抗臭氧性能,且不影响其耐油性和物理性能,同时两者的共硫化性也较好。NBR-40 与共聚

型 CO 并用的研究结果表明,二者具有良好的相容性,当并用比为 80/20 时综合物理性能较好;当并用比为 70/30 时,耐 40[#] 机油性能最好,耐四氯化碳溶剂性能随 CO 用量的增大而提高。

4.1.4 与 ACM 并用

CO 和 ACM 的相容性较好,可根据并用目的决定其并用比例。CO 的耐热性比 ACM 差,少量掺用 ACM 可提高 CO 的耐热性;反之则可提高 ACM 的耐寒性、耐水性、弹性和拉伸强度。同时因两种橡胶的硫化体系相同,不会引起物理性能降低,故极易发挥并用的效果。

4.1.5 与 CR 并用

CO 和 CR 具有相同的硫化体系,故并用比较容易。在 CO 中掺用 CR,可提高耐磨性和弹性;反之在 CR 中掺用 CO,可提高耐油性、耐热性和耐臭氧性。仅以耐臭氧性为例,CR 在 1% 的高浓度臭氧中经 10~20 h 就发生龟裂。而并用 50% 均聚型 CO 后,发生龟裂的时间被延长至 180 h 以上。

4.2 与树脂并用

CO 与脂肪烃以外的树脂亲合性大,并用比较方便。CO (ECO, CO) 与 PMMA 完全相容,在 PMMA 中少量掺用 ECO 可提高冲击强度。聚丙烯腈-苯乙烯(PAS)树脂仅与均聚型 CO 完全相容,掺用 ECO 不能提高冲击强度。ECO 掺用于聚氯乙烯中可改进后者的流动性并提高冲击强度;若同时掺用少量结晶性 CO,可使冲击强度显著提高。这些并用物料的耐候性和耐热变色性均好。完全相容体系的软化温度若在室温上下,则共混胶料具有皮革的性质,而且由于没有增塑剂那样的挥发性和迁移性,因而可用作软质薄膜和合成皮革。另外,ECO 还有防止静电的作用,这方面的应用还有待于开发。若将完全相容体系树脂少量掺用于 CO 中,也可改进其很多性能。例如少量掺用 PAS 或 PMMA,可提高硫化胶和未硫化胶的强度,显著改进挤出、压延性能,而且出现最高强度时的填充剂用量也增多。树脂的用量若控制在 10% 以下,耐寒性、弹性下降也不大。因此,在制造压延、挤出制品时,常采取并用少量树脂的办法,以改进其加工性。

5 应用及配方举例

5.1 应用

CO 作为一种特种橡胶, 其综合性能较好, 用途较广, 分述如下。

(1)可用于汽车、飞机及各种机械的配件中, 用作垫圈、密封圈、O 形圈、隔膜等。采用 CO 作密封填料, 用在压缩机和泵的轴承处。使用致冷剂 Freon 的冷冻机需使用弹性体密封件, 而多数橡胶长期在 Freon 和冷冻机油的浸渍下将溶胀、变形, 导致制品报废。能耐上述溶剂者当首推 CO, 并且它还有较好的耐老化性能。现今, CO 制品已应用在 4F10, 2F6.3 和 2VF70 型冷冻机 KF125C 型螺杆冷水机上。上海医药工业设计院与江苏南新设备厂合作, 以 CO 为基材, 制成了用于制备纯水的脂肪族强碱性均相阴离子交换膜, 用于电渗析处理, 与目前较多采用的树脂膜相比, 脱盐率高, 改善了水的渗漏现象。该橡胶膜对柠檬酸净化也颇有前途。某橡胶制品厂采用 CO 制作变压器隔膜, 用于变压器耐油密封层, 经电厂使用, 效果良好。

(2)用作耐油胶管、印刷胶辊、胶板、衬里、充气房屋及其它充气制品等。

(3)用于制造耐热制品电机引接线是电机工业大量使用的配套产品, 其中对耐热性要求通常为 F 级 (155 ℃), 上海电线二厂采用 CO 作线护套, 效果良好。据用户反映, 用 CO 制作的 F 级电机引接线护套具有耐热、耐溶剂、耐油漆、耐机油、耐臭氧及耐光氧老化等特点, 可在 150 ℃下安全使用, 而且耐溶剂性能也满足要求, CO 的对数比浓粘度必须大于 2。

(4)用作胶粘剂。CO 因含有大量氯甲基, 具有优良的粘合性, 可制作胶粘剂, 用于纤维贴胶或用作柔韧印刷电路板的柔韧胶粘剂。

5.2 几个典型配方

(1)O 形圈配方

表 7 列出了共聚型 CO 用于 O 形圈时的配方。为提高耐热性, 使用壬二酸 (或者癸二酸) 和促进剂 NA-22, 并提高了四氧化三铅用量。

(2)飞机配件配方

该配方 (见表 8) 是美国飞机配件的标准配方, 耐热性要求不高, 故使用 1 份氨基甲酸六亚甲基二胺 (Diak No. 1), 为提高耐寒性采取增塑

表 7 共聚型 CO 用于 O 形圈的典型配方 份

原 材 料	用量
共聚型 CO (Hydinn 200)	100
硬脂酸钙	1
四氧化三铅	8
防老剂 MB	0.1
防老剂 NBC	1
高分子聚醚 (TP-90-B)	10
快压出炉黑 (Philblack-A)	15
增塑剂 (Good-rite GP-261)	5
高耐磨炉黑 (Philblack-O)	15
操作助剂 (Rubars)	1.5
中粒子热裂法炭黑	40
尿素类衍生物 (Urex)	0.2
水合二氧化硅 (Silene D)	20
促进剂 NA-22	1.3
壬二酸	4

表 8 AMS3202E 标准配方 份

原 材 料	配方编号	
	3202E	3202E1
均聚型 CO	100	60
共聚型 CO	0	40
硬脂酸锡	2	1
NBR (Hyar1041)	2	1
四氧化三铅	5	5
氨基甲基六亚甲基二胺	0.8	1.0
快压出炉黑	40	40
增塑剂 DBP	5	7
增塑剂 DOS	8	4
防老剂 MB	1.0	0.5
防老剂 NBC	0.5	1.5
防老剂 D	1	0
壬二酸	0	1
硬脂酸钙	0	1
促进剂 NA-22	0	1.5

剂 DOS 与 DBP 并用, 这是因为增塑剂 DOA 和 TP-90B 等挥发性过大, 而且增塑剂 DOS 单用时, 共聚型 CO 超过 4 份即喷出, 故并用增塑剂 DPB 以增大增塑剂 DOS 的相容性。

(3)耐油胶管配方

耐油胶管的典型配方如下: 共聚型 CO 100; 增塑剂 DOP 15; 硬脂酸锡 2; 四氧化三铅 7; 氯乙烯-乙酸乙烯共聚树脂 15; 促进剂 NA-22 1; 防老剂 224 1.0; 中超耐磨炭黑 55; 防老剂 MB 0.3。该配方为改进在油溶胀下的耐龟裂性, 防止挤出时混入气泡, 采用氯乙烯与乙酸乙烯共聚树脂, 也可用 PAS 树脂、PMMA 树脂代替, 但当要求耐燃时, 仍以采用氯乙烯与乙酸乙烯共聚树脂效果较好。聚氯乙烯因与 CO 相容性较差, 以不使用为宜。